

**SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES
MINCES, A PROPRIETES DE REFLEXION DANS L'INFRAROUGE
5 ET/OU DANS LE DOMAINE DU RAYONNEMENT SOLAIRE**

La présente invention concerne un substrat transparent muni
10 d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche
métallique fonctionnelle, notamment à base d'argent, à propriétés de
réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement
solaire, au moins une couche de bloqueur métallique au contact de cette
dernière et au moins une couche supérieure en diélectrique.

15 De tels substrats sont déjà connus dans lesquels les couches
constituant l'empilement créent un système d'interférences optiques qui
résulte en une transmission sélective de certaines parties du spectre
solaire ou du rayonnement infrarouge.

Il est connu que de l'argent déposé comme couche fonctionnelle
20 sur un substrat est relativement sensible aux sollicitations chimiques,
notamment à l'attaque par l'oxygène, et est susceptible d'être dégradé lors
du dépôt ultérieur d'une autre couche, notamment lorsque celle-ci est à
base d'oxyde. Pour la protection des couches d'argent contre l'attaque par
l'oxygène, les couches d'argent sont donc, en règle générale, protégées par
25 une fine couche métallique, appelée « couche de bloqueur », appliquée
par-dessus qui présente une plus grande affinité pour l'oxygène.

De manière analogue, il peut être opportun de disposer sous la
couche d'argent une couche de bloqueur métallique afin de protéger la
couche d'argent des flux d'oxygène provenant de la partie inférieure de
30 l'empilement.

Ce type d'empilement est décrit notamment dans le document FR-
A-2 641 271, qui concerne un substrat destiné à être incorporé dans un
vitrage, portant un revêtement composé d'une sous-couche d'oxyde

d'étain, de titane, d'aluminium et/ou de bismuth, puis d'une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15 nm, puis d'une couche d'argent, d'une couche de recouvrement transparente comprenant une couche d'un oxyde de métal sacrificiel choisi parmi Ti, Al, acier
5 inoxydable, Bi, Sn et leurs mélanges, et au moins une autre couche d'oxyde de Sn, Ti, Al et/ou Bi, l'oxyde de métal sacrificiel étant formé par dépôt initial du métal sacrificiel sous une épaisseur de 2 à 15 nm, et par sa conversion en oxyde afin de réaliser la couche de bloqueur.

Cette structure permet une amélioration de la résistance à la
10 corrosion de la couche d'argent, non seulement au cours de la fabrication du substrat revêtu, mais aussi pendant la durée de vie du produit.

En pratique, seuls le titane et l'acier inoxydable sont illustrés comme métal sacrificiel, sous une épaisseur d'au moins 3,5 nm.

Le nickel-chrome est également un métal assez couramment
15 utilisé pour constituer une couche de bloqueur dans un empilement à base d'argent. Toutefois, ces empilements ont des performances optiques limitées en terme de transmission lumineuse et des performances énergétiques qui peuvent encore être améliorées.

Dans un empilement de couches connu d'après le document
20 EP 104 870, qui concerne la production d'un revêtement à pouvoir bas-émissif par pulvérisation cathodique, on pulvérise sur une couche d'argent un ou plus d'un métal additionnel autre que l'argent en quantité équivalent à une couche de 0,5 à 10 nm d'épaisseur, avant de procéder à la pulvérisation réactive, en présence d'oxygène ou d'un gaz oxydant, sur
25 l'argent et le métal additionnel d'une ou plus d'une couche d'oxyde métallique anti-reflet, dans des conditions qui, en l'absence du métal ou des métaux additionnels, conduiraient à des pertes substantielles des propriétés de basse émissivité du produit résultant.

Le cuivre est présenté comme métal additionnel avantageux en
30 raison de sa résistance à l'oxydation et de sa contribution à la faible émissivité, mais d'autres métaux sont aussi envisagés qui s'oxydent dans la suite du processus de pulvérisation réactive en un oxyde incolore, favorable à une transmission lumineuse élevée. Parmi ces métaux,

l'aluminium, le titane et le zirconium sont cités. D'autres métaux préférés sont Bi, In, Pb, Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Mo, W, Pt, Au, Vd, Ta et les alliages tels que l'acier inoxydable et le laiton. Différents oxydes métalliques sont ensuite associés pour la réalisation d'un revêtement anti-reflet supérieur.

5 L'exemple N° 19 révèle en particulier la possibilité d'utiliser le zirconium comme métal additionnel, sur une épaisseur de 2,7 nm, sur une couche d'argent de 10 nm d'épaisseur, en association avec deux revêtements en oxyde SnO₂ respectivement d'une épaisseur de 48 nm au-dessous et de 43 nm au-dessus.

10 Parmi les exemples présentés, cette structure permet d'atteindre une transmission lumineuse avantageuse de 84 %.

Toutefois, la demanderesse a constaté que la tenue mécanique d'un tel empilement est médiocre, et qu'il ne résiste pas suffisamment aux opérations et manipulations nécessaires à l'intégration du substrat dans
15 un vitrage, de sorte que ses propriétés, notamment d'émissivité et de transmission lumineuse, en sont bien sûr affectées.

L'invention a pour but de proposer un substrat muni d'un empilement de couches minces du type précité qui présente des performances élevées en terme de transmission lumineuse, de couleur de
20 réflexion extérieure et d'émissivité, tout en présentant une bonne capacité de résistance mécanique.

Le substrat conforme à l'invention est muni d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche fonctionnelle, notamment à base d'argent, à propriétés de réflexion dans l'infrarouge
25 et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, au moins une couche de bloqueur métallique au contact de cette dernière et au moins une couche supérieure en diélectrique, et est caractérisé en ce qu'au moins une couche de bloqueur est à base de Zr, et en ce que la couche diélectrique supérieure comprend au moins une couche à base de ZnO au contact de
30 la couche fonctionnelle ou de la couche de bloqueur.

Au sens de la présente demande, les termes « inférieur » et « supérieur » définissent la position relative d'une couche par rapport à la

couche fonctionnelle sans qu'il y ait nécessairement contact entre ladite couche et la couche fonctionnelle.

Au sens de la présente demande également, par « bloqueur métallique » on entend un bloqueur qui est déposé sous forme
5 métallique ; toutefois, il est évident que cette couche peut subir une oxydation partielle au moment du dépôt (au moment de son dépôt, mais surtout au moment du dépôt de la couche suivante) ou lors d'un traitement thermique.

Il a ainsi été mis en évidence que le métal zirconium présente une
10 sorte d'incompatibilité avec la plupart de diélectriques communément utilisés pour constituer des empilements incluant des couches métalliques fonctionnelles. La nature de cette incompatibilité n'a pas été clairement identifiée, et pourrait tenir à une question d'adhérence interlaminaire entre les couches. Le fait est que la résistance à la rayure
15 ou à l'abrasion d'un empilement associant le zirconium à l'oxyde de zinc est satisfaisante alors que les autres empilements présentent des défauts inacceptables.

L'invention s'applique à des empilements comprenant au moins une couche fonctionnelle métallique, notamment à base d'argent, d'or ou
20 de cuivre, éventuellement dopé avec au moins un métal additionnel, tel que le titane ou le palladium dans le cas de l'argent.

Selon l'invention, la couche de bloqueur à base de zirconium peut être disposée en dessous et/ou au-dessus de la couche métallique fonctionnelle. La couche diélectrique à base de ZnO peut être en contact
25 direct avec un bloqueur supérieur à base de Zr, ou en contact direct avec la couche fonctionnelle ou avec un bloqueur supérieur quelconque si une couche de bloqueur inférieure en zirconium est présente.

La structure selon l'invention peut ainsi être à base de la séquence : ... couche métallique fonctionnelle / Zr / ZnO ...
30 où la couche de ZnO est en contact direct avec le zirconium.

Dans ce cas, on attribue la haute stabilité mécanique de l'empilement de couches à la bonne adhérence de l'oxyde de zinc déposé en couche mince sur la couche de zirconium, alors que les autres oxydes

connus adhèrent mal sur Zr, vraisemblablement en raison d'un mauvais mouillage de l'oxyde sur le zirconium lors du dépôt de la couche mince.

L'empilement peut alors comprendre une couche de bloqueur inférieur sous l'argent à base d'un métal choisi parmi le titane, le nickel-
5 chrome, le niobium, le zirconium, ...

La structure selon l'invention peut aussi être à base de la séquence : ... Zr / couche métallique fonctionnelle / ZnO ...

Dans ce cas, la haute stabilité mécanique de l'empilement serait due au fait que le zirconium étant utilisé en sous-bloqueur, il ne subit pas
10 de plasma oxydant car aucun oxyde n'est déposé dessus et par conséquent est très peu oxydé par la couche déposée avant.

Un bloqueur supérieur peut éventuellement être intercalé entre la couche métallique fonctionnelle et l'oxyde de zinc, qui peut être choisi parmi le nickel-chrome, le titane, le niobium, ou le zirconium.

15 Une structure selon l'invention peut succéder à une autre structure selon l'invention identique ou différente dans un même empilement.

Grâce à la structure conforme à l'invention des couches strictement inférieure et/ou supérieure déposée(s) sur la couche
20 fonctionnelle, non seulement on obtient un empilement présentant des valeurs de transmission lumineuse, de couleur de réflexion extérieure et d'émissivité très satisfaisantes, mais en plus on obtient un empilement ayant une capacité de résistance mécanique, le cas échéant et aussi chimique, étonnamment bonne.

25 L'épaisseur de la (ou des) couche(s) de bloqueur, notamment celle(s) à base de Zr, est avantageusement choisie à une valeur suffisante pour que la couche ne s'oxyde que partiellement ou pratiquement totalement – sans affecter la couche d'argent - au cours du dépôt ultérieur d'oxyde ou d'un traitement thermique en atmosphère
30 oxydante tel que la trempe. De préférence, cette épaisseur est inférieure ou égale à 6 nm, avantageusement d'au moins 0,2 nm, notamment comprise entre 0,4 et 6 nm, en particulier de 0,6 à 2 nm.

Selon l'invention, une couche de bloqueur à base de Zr est déposée de préférence par pulvérisation cathodique assistée par magnétron à partir d'une cible de zirconium métallique, qui peut éventuellement contenir un élément additionnel tel que Ca, Y, Hf, dans
5 une proportion de 1 à 10 % en poids de la cible.

La ou chaque couche métallique fonctionnelle est typiquement une couche en argent, mais l'invention s'applique de façon identique à d'autres couches métalliques réfléchissantes, comme des alliages d'argent, contenant notamment du titane ou du palladium, ou des
10 couches à base d'or ou de cuivre. L'épaisseur de chaque couche fonctionnelle est notamment de 5 à 18 nm, de préférence de l'ordre de 6 à 15 nm.

Le substrat selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs couches métalliques fonctionnelles, notamment 2 ou 3, chacune d'épaisseur dans les gammes précitées. Au moins une couche
15 fonctionnelle est associée à une couche de bloqueur à base de zirconium, et de préférence chaque couche métallique fonctionnelle est associée à une couche de bloqueur à base de zirconium. La position de la couche à base de zirconium vis-à-vis d'une couche métallique
20 fonctionnelle n'est pas nécessairement la même que pour la ou les autres couches métalliques fonctionnelles à l'intérieur d'un empilement.

La couche diélectrique supérieure en oxyde de zinc a notamment pour fonction de protéger la couche fonctionnelle métallique sous-jacente tout en participant à l'établissement des propriétés optiques du substrat.

25 Cette couche peut généralement être déposée sous une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment de l'ordre de 5 à 25 nm, plus particulièrement de 5 à 10 nm.

L'empilement peut également comprendre une couche diélectrique inférieure à base d'oxyde ou de nitrure, notamment comprenant la
30 séquence $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ou la séquence $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$.

L'empilement peut aussi comprendre une couche de protection mécanique supérieure qui a pour fonction d'améliorer la résistance

mécanique de l'empilement, notamment vis-à-vis de la rayure ou de l'abrasion.

Il peut s'agir d'une couche, éventuellement dopée, à base d'oxyde, de nitrure et/ou d'oxynitrure, notamment à base d'au moins un oxyde de titane, de zinc, d'étain, d'antimoine, de silicium et de leurs mélanges éventuellement nitrurés, ou à base de nitrure, notamment à base de nitrure de silicium ou d'aluminium. On peut citer plus particulièrement TiO_2 , SnO_2 , Si_3N_4 , ou les oxydes mixtes à base de zinc et d'étain (ZnSnO_x), éventuellement dopés par un autre élément tel que Sb, ou à base de zinc et de titane (ZnTiO_x) ou encore à base de zinc et de zirconium (ZnZrO_x).

Il peut également s'agir d'une combinaison de couches à base des matières précitées, notamment Si_3N_4 / SnZnO_x ou Si_3N_4 / TiO_2 .

Parmi ces composés, le nitrure de silicium a un intérêt supplémentaire lorsque le substrat est destiné à subir un traitement thermique oxydant. En effet, il permet de bloquer la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de l'empilement, y compris à haute température. Le nitrure étant largement inerte face à une attaque oxydante, il ne subit aucune modification chimique (du type oxydation) ou structurelle notable lors d'un traitement thermique du type trempe. Il n'entraîne donc quasiment aucune modification optique de l'empilement en cas de traitement thermique, notamment en terme de niveau de transmission lumineuse. Cette couche peut aussi faire office de barrière à la diffusion d'espèces migrant du verre, des alcalins notamment. En outre, grâce à son indice de réfraction voisin de 2, il prend aisément place dans un empilement de couches du type bas-émissif du point de vue du réglage des propriétés optiques.

Cette couche de protection peut généralement être déposée sous une épaisseur d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 50 nm, notamment de l'ordre de 25 à 45 nm.

L'empilement selon l'invention conserve, de préférence, sensiblement ses propriétés notamment optiques après un traitement thermique à au moins 500°C, qu'il s'agisse notamment d'une trempe, d'un recuit ou d'un bombage.

La présente invention se rapporte également à un vitrage bas-émissif ou anti-solaire incorporant au moins un substrat tel que décrit ci-dessus et notamment un vitrage feuilleté ou un double vitrage.

En effet, le substrat revêtu peut être utilisé en vitrage feuilleté, 5 l'empilement pouvant être accolé au film intercalaire à l'intérieur de l'assemblage feuilleté vers l'extérieur (face 2) ou vers l'intérieur (face 3). Dans un tel vitrage, au moins un substrat peut être trempé ou durci, notamment celui portant l'empilement de couches. Le substrat revêtu peut aussi être associé à un autre verre au moins par une lame de gaz 10 pour faire un vitrage multiple isolant (double vitrage). Dans ce cas, l'empilement fait de préférence face à la lame de gaz intermédiaire (face 2 et/ou face 3). Un double vitrage selon l'invention peut incorporer au moins un verre feuilleté.

Lorsque le vitrage selon l'invention est monté en double vitrage 15 avec un autre substrat, l'ensemble présente une transmission lumineuse comprise avantageusement entre 40 et 90%.

En outre, le vitrage selon l'invention présente avantageusement une sélectivité définie par le rapport entre la transmission lumineuse et le facteur solaire T_L / FS comprise entre 1,1 et 2,1.

20 La présente invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, muni d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle, notamment à base d'argent, à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du 25 rayonnement solaire, au moins une couche de bloqueur métallique au contact de cette dernière et au moins une couche supérieure en diélectrique, caractérisé en ce que l'on dépose par pulvérisation cathodique sur le substrat au moins une couche métallique fonctionnelle, une couche de bloqueur inférieur et/ou supérieur à base de Zr 30 respectivement sur et/ou sous ladite couche métallique fonctionnelle et une couche diélectrique supérieure à base de ZnO.

L'invention est illustrée ci-après à l'aide d'exemples comparatifs et d'exemples selon l'invention, où l'on étudie différents bloqueurs et couches diélectriques.

5 A moins qu'il en soit précisé autrement, les épaisseurs des substrats et des vitrages des exemples comparatifs sont identiques aux épaisseurs des substrats et des vitrages des exemples selon l'invention auxquels ils sont comparés.

10 On évalue les performances optiques suivantes : transmission lumineuse, réflexion lumineuse du côté de l'empilement et couleur en réflexion dans le système LAB.

Les transmissions et réflexions lumineuses ont été mesurées avec un appareil de mesure à sphère intégrante qui mesure le flux lumineux dans toutes les directions d'un côté ou de l'autre du substrat.

15 On mesure les performances thermiques par l'intermédiaire de la résistance électrique de surface et de l'émissivité.

On évalue d'autre part les propriétés de résistance mécanique :

- à l'abrasion par cisaillement de l'empilement obtenues lors du test Erichsen à la brosse. On rappelle que dans ce test, on frotte l'empilement à l'aide d'une brosse à poil en matériau polymère, 20 l'empilement étant recouvert d'eau.
- à la rayure lors du test Erichsen à la pointe. On rappelle que dans le test on déplace une pointe chargée d'un poids sur le substrat à une vitesse donnée. On note, en Newton, la charge nécessaire à la pointe pour rayer visiblement l'empilement
- 25 - à la rayure par indentation lors du test Taber. On rappelle que dans le test Taber, on soumet l'échantillon à des rouleaux abrasifs pendant un temps donné et on mesure en % la proportion de la surface du système de couches qui n'est pas arrachée après 20 tours sous 250 g.

30 **Exemple comparatif 1**

Dans cet exemple comparatif, on dépose sur un substrat verrier d'épaisseur 4 mm un empilement à l'argent selon l'art antérieur avec un

bloqueur en nickel-chrome et une couche diélectrique supérieure en oxyde d'étain. On obtient un empilement du type :

substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / NiCr / SnO_2

Cet empilement est produit par pulvérisation cathodique en
5 faisant défiler le substrat dans une enceinte devant des cibles métalliques, dans une atmosphère d'argon pour déposer une couche de métal et dans une atmosphère d'argon et d'oxygène pour déposer un oxyde.

Les résultats des évaluations optiques et énergétiques sont
10 consignés dans le tableau 1 ci-après.

On monte le substrat en double vitrage présentant une lame intermédiaire à 90 % d'argon d'épaisseur 15 mm, avec un deuxième élément vitré d'épaisseur 4 mm, et l'on mesure à nouveau la transmission et la réflexion lumineuse et la couleur en réflexion, ainsi que le facteur
15 solaire et le coefficient U.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

Les résultats des évaluations mécaniques sont consignés dans le tableau 3 ci-après.

20 **Exemple comparatif 2**

Dans cet exemple comparatif, on utilise un empilement sensiblement identique à celui de l'exemple comparatif 1. L'exemple comparatif 2 se distingue uniquement par le fait que le bloqueur en nickel-chrome est remplacé par du zirconium. On obtient un
25 empilement du type :

substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / Zr / SnO_2

Les résultats des évaluations optiques sont consignés dans le tableau 1 en monolithique, dans le tableau 2 en double-vitrage, et des évaluations mécaniques sont consignées dans le tableau 3 ci-après.

Ex.	Type de bloqueur	R_{\square} (Ω/\square)	ε (%)	T_L	Réflexion côté couche			
					R_L	L^*	a^*	b^*
Comp. 1	NiCr	4,5	4,8	86,2	4,4	25,0	4,0	-9,9
Comp. 2	Zr	3,8	3,8	88,3	4,8	26,2	3,4	-8,3

Tableau 1

Ex.	Type de bloqueur	T_L	Réflexion extérieure				FS (CEN)	U (W.m ⁻² .K ⁻¹)
			R_L	L^*	a^*	b^*		
Comp. 1	NiCr	77,5	11,6	40,6	0,9	-4,9	62	1,19
Comp. 2	Zr	79,5	12,0	41,2	0,7	-4,4	61	1,15

Tableau 2

5 On constate que le remplacement du bloqueur NiCr par un bloqueur Zr conduit à une amélioration de la couleur en réflexion côté couche (couleur plus neutre), à une augmentation de la transmission et à une diminution de la résistance par carré en monolithique.

Ceci se traduit par un double vitrage également légèrement plus neutre en réflexion extérieure, avec une transmission plus élevée et présentant des caractéristiques d'isolation thermique en double vitrage meilleures ($U = 1,19 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ dans le cas du bloqueur NiCr contre $U = 1,15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ dans le cas du bloqueur Zr).

Exemple	Nature du bloqueur	Erichsen brosse	Erichsen pointe	Taber
			Charge pour rayure	Quantité de couche restante (%)
Comp. 1	NiCr	couches très peu dégradées	2 N	53
Comp. 2	Zr	couches très dégradées	1 N	80

Tableau 3

15

Lors du remplacement du bloqueur NiCr par Zr dans l'empilement, la tenue mécanique au test Erichsen à la brosse des empilements avec un bloqueur Zr est catastrophique : on a constaté une forte délamination de l'empilement après test.

20

La résistance à la rayure est également diminuée.

Seule la résistance au test Taber est améliorée, témoignant d'un comportement particulier en indentation par rapport à l'abrasion.

Exemple 1

5 Dans cet exemple on dépose sur un substrat verrier du même type que pour l'exemple comparatif 1 un empilement du type :

substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / Zr / ZnO / SnO_2
22 nm / 8 nm / 8 nm / 10 nm / 0,6 nm / 21 nm / 22 nm

10 Les résultats des évaluations optiques sont consignés dans le tableau 4 en monolithique, dans le tableau 5 en double-vitrage, et des évaluations mécaniques sont consignées dans le tableau 6 ci-après.

Exemple 2

15 Cet exemple se distingue uniquement de l'exemple 1 par le fait que l'on remplace la dernière couche de SnO_2 par Si_3N_4 . On obtient un empilement du type :

substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / Zr / ZnO / Si_3N_4
22 nm / 8 nm / 8 nm / 10 nm / 0,6 nm / 21 nm / 22 nm

20 Exemples comparatifs 1bis et 2bis

Ces exemples comparatifs sont analogues aux exemples comparatifs 1 et 2 où l'épaisseur des couches a été adaptée pour être identique aux épaisseurs des couches homologues de l'exemple 1.

En pratique, les épaisseurs sont comme suit :

25 Ex. Comp. 1 bis

substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / NiCr / SnO_2
22 nm / 8 nm / 8 nm / 10 nm / 0,6 nm / 43 nm.

Ex. Comp. 2bis

30 substrat / SnO_2 / TiO_2 / ZnO / Ag / Zr / SnO_2
22 nm / 8 nm / 8 nm / 10 nm / 0,6 nm / 43 nm.

Les résultats des évaluations optiques sont consignés dans le tableau 4 en monolithique, dans le tableau 5 en double-vitrage, et des évaluations mécaniques sont consignées dans le tableau 6 ci-après.

Ex	Bloqueur/ Surcouche(s)	R_D (Ω/\square)	ϵ_n (%)	T_L	Réflexion côté couche			
					R_L	L^*	a^*	B^*
Comp 1bis	NiCr/SnO ₂	5,3	5,8	84,8	4,1	24,0	3,2	-5,5
Comp 2bis	Zr/SnO ₂	4,6	5,0	88,5	4,6	25,5	-0,2	-6,7
1	Zr/ZnO/SnO ₂	4,8	5,3	86,8	4,3	24,7	1,6	-7,1
2	Zr/ZnO/Si ₃ N ₄	4,9	5,4	86,3	4,5	25,2	1,5	-8,3

5

Tableau 4

Ex	Bloqueur/ Surcouche(s)	T_L	Réflexion extérieure				FS (CEN)	U (W.m ⁻² .K ⁻¹)
			R_L	L^*	a^*	b^*		
Comp 1bis	NiCr/SnO ₂	76,2	11,4	40,2	0,5	-2,7	62	1,22
Comp 2bis	Zr/SnO ₂	79,5	11,8	40,9	-0,9	-3,3	63	1,19
1	Zr/ZnO/SnO ₂	78,0	11,6	40,5	-0,3	-3,5	62	1,20
2	Zr/ZnO/Si ₃ N ₄	77,5	11,7	40,7	-0,2	-4,1	63	1,21

Tableau 5

Les exemples comparatifs 1bis et 2bis montrent également que le remplacement du bloqueur NiCr par un bloqueur Zr conduit à une augmentation de la transmission lumineuse et à une diminution de l'émissivité en monolithique. En double vitrage, la transmission lumineuse augmente également et le facteur U est plus faible à épaisseur d'argent égale lorsque le bloqueur est du zirconium de préférence à du NiCr.

Les niveaux atteints par les exemples 1 et 2 démontrent une transmission lumineuse meilleure qu'avec un bloqueur NiCr, ainsi qu'une couleur plus neutre en réflexion.

Exemple	Nature des couches	Erichsen brosse	Erichsen pointe	Taber
			Charge pour rayure	Quantité de couche restante (%)
Comp. 1 bis	NiCr/SnO ₂	couches très peu dégradées	1.5 N	53
Comp. 2 bis	Zr/SnO ₂	couches très dégradées	1 N	80
1	Zr/ZnO/SnO ₂	couches très peu dégradées	2 N	79
2	Zr/ZnO/Si ₃ N ₄	couches très peu dégradées	3 N	88

Tableau 6

L'exemple 1 montre que l'insertion d'une couche de ZnO entre la couche de Zr et la couche de SnO₂ permet d'améliorer très légèrement le comportement au test Taber, mais surtout de rendre le comportement au test Erichsen similaire à celui d'un empilement avec un bloqueur NiCr.

Ce résultat est étonnant puisque lors du test Erichsen à la brosse, l'empilement de l'exemple comparatif 2 avec une séquence Zr/SnO₂ avait une très mauvaise adhésion.

D'après l'exemple 2, il est à noter que les comportements des empilements avec une couche terminale de Si₃N₄ sont encore améliorés par rapport ceux avec une couche terminale de SnO₂, avec une meilleure résistance au test Erichsen à la pointe, ainsi qu'au test Taber.

Le comportement des empilements selon l'invention aux tests chimiques à HCl et HH sous haute humidité (40°C, 90% d'humidité, pendant 5 jours) est assez semblable, voire légèrement supérieur à ce qui était déjà obtenu avec les empilements comportant un bloqueur à base de NiCr.

Exemple 3

Cet exemple présente un empilement à deux couches d'argent avec des couches de bloqueur inférieur en zirconium, du type :

Si_3N_4 / ZnO / Zr / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Zr / Ag / ZnO / Si_3N_4
 22 / 10 / 0,5 / 8,2 / 10 / 69 / 10 / 0,5 / 10 / 10 / 28 nm.

L'empilement est déposé sur un substrat constitué d'une feuille de verre de 1,6 mm d'épaisseur.

5 On évalue les performances mécaniques de l'empilement au moyen d'un test Taber, et d'un test de pelage dans lequel on applique un ruban adhésif sur les couches, on arrache le ruban et on note l'intégrité de l'empilement de couches. Les résultats des évaluations mécaniques sont consignés dans le tableau 7 ci-après.

10 On fait subir à ce substrat un traitement thermique de type bombage à plus de 640°C pendant 6 minutes suivi d'un refroidissement à l'air et on qualifie les évolutions optiques après le traitement thermique. Le substrat présente la même qualité optique après le traitement thermique.

15 Ce substrat est associé à une feuille de verre de 2,1 mm d'épaisseur dans un vitrage feuilleté utilisant un film intercalaire de PVB de 0,76 mm d'épaisseur, l'empilement de couches étant dirigé vers l'intérieur du feuilleté.

On évalue les performances optiques de l'empilement comme
 20 précédemment, et les résultats des évaluations optiques sont consignés dans le tableau 8 ci-après.

Exemple comparatif 3bis

Cet exemple comparatif est analogue à l'exemple 3 où les
 25 couches de bloqueur en zirconium sont remplacées par de couches de nickel-chrome. On obtient un empilement du type :

Si_3N_4 / ZnO / NiCr / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Zr / Ag / ZnO / Si_3N_4
 22 / 10 / 0,7 / 8,2 / 10 / 69 / 10 / 0,7 / 10 / 10 / 28 nm.

On fait subir à ce substrat le même traitement thermique qu'à
 30 l'exemple 3 : après le traitement thermique, le substrat devient flou et on note l'apparition de piqûres.

Les résultats des évaluations optiques et mécaniques sont consignés dans les tableaux 7 et 8.

Exemple	Bloqueur	Pelage	Taber
			Quantité de couche restante (%)
Comp. 3	NiCr	Couches intactes	67
3	Zr	Couches intactes	70

Tableau 7

Ex	Bloqueur	T _L	Réflexion côté couche					Tenue thermique
			R _E	R _L	L*	a*	b*	
Comp 3	NiCr	74,2	30,1	11,4	41,5	-2,9	-4,1	Mauvaise : flou, piqûres
3	Zr	76,1	30,0	10,9		-4,0	-2,0	Bonne : pas d'évolution optique

Tableau 8

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle, notamment à base d'argent, à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le
5 domaine du rayonnement solaire, au moins une couche de bloqueur métallique au contact de cette dernière et au moins une couche supérieure en diélectrique, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche de bloqueur est à base de zirconium, **et en ce que** la couche diélectrique supérieure comprend au moins une couche à base de ZnO au contact de
10 la couche fonctionnelle ou de la couche de bloqueur.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle est revêtue d'une couche de bloqueur supérieure à base de zirconium surmontée au moins d'une couche diélectrique à base de ZnO.

15 3. Substrat selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'il** comprend une couche de bloqueur inférieur sous l'argent à base d'un métal tel que le titane, le nickel-chrome, le niobium, le zirconium, ...

4. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend une couche de bloqueur inférieure à base de zirconium et une
20 couche diélectrique supérieure à base de ZnO au contact direct de la couche métallique fonctionnelle.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend une couche supérieure de protection mécanique à base d'oxyde, de nitrure et/ou d'oxynitrure, notamment de
25 SnO₂, TiO₂, ZnSnO_x, ZnTiO_x, ZnZrO_x et/ou de Si₃N₄, cette couche supérieure étant éventuellement dopée.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur d'une couche de bloqueur est inférieure ou égale à 6 nm, en particulier comprise entre 0,2 et 6 nm.

30 7. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de ladite couche fonctionnelle est de 5 à 18 nm.

8. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de ladite couche diélectrique, est d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 5 et 25 nm.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes,
5 **caractérisé en ce que** ledit empilement conserve sensiblement ses propriétés notamment optiques après un traitement thermique à au moins 500°C.

10. Substrat suivant l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche de bloqueur à
10 base de Zr est déposée par pulvérisation cathodique assistée par magnétron à partir d'une cible de zirconium métallique pouvant éventuellement contenir de 1 à 10 % en poids d'un élément additionnel tel que Ca, Y, Hf.

11. Substrat selon l'une quelconque des revendications
15 précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend une couche diélectrique inférieure à base d'oxyde ou de nitrure.

12. Substrat selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la couche diélectrique inférieure comprend la séquence $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$.

13. Substrat selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la
20 couche diélectrique inférieure comprend la séquence $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$.

14. Vitrage bas-émissif ou anti-solaire et notamment vitrage feuilleté ou double vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15. Vitrage selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'**il
25 comprend au moins un substrat selon l'invention monté en double vitrage avec un autre substrat et l'ensemble présente une transmission lumineuse comprise entre 40 et 90%.

16. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, **caractérisé en ce qu'**il présente une sélectivité définie par le rapport
30 entre la transmission lumineuse et le facteur solaire T_L / FS comprise entre 1,1 et 2,1.

17. Procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comprenant au

moins une couche métallique fonctionnelle, notamment à base d'argent, à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, au moins une couche de bloqueur métallique au contact de cette dernière et au moins une couche supérieure en diélectrique, **caractérisé en ce que** l'on dépose par pulvérisation cathodique sur le substrat au moins une couche métallique fonctionnelle, une couche de bloqueur inférieur et/ou supérieur à base de Zr respectivement sur et/ou sous ladite couche métallique fonctionnelle, et une couche diélectrique supérieure à base de ZnO.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	<p>US 4 749 397 A (LOWE MARTIN ET AL) 7 June 1988 (1988-06-07)</p> <p>abstract column 2, line 40 - line 58 column 5, line 8 - line 12 example 9; table 1 example 15</p> <p>----- -/--</p>	<p>1-4, 6-11, 14-17</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

10/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002164

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	<p>US 5 942 338 A (ARBAB MEHRAN ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24)</p> <p>abstract column 2, line 46 - line 62 column 7, line 46 - line 51 column 7, line 66 - column 8, line 11 column 8, line 48 - line 62 example 1 column 17, line 17 - line 19 -----</p>	<p>1,2,5,6, 8,9, 11-14, 16,17</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002164

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4749397	A	07-06-1988	AT 115098 T	15-12-1994
			AU 585426 B2	15-06-1989
			AU 6799187 A	30-07-1987
			BR 8700383 A	08-12-1987
			CA 1262843 A1	14-11-1989
			DE 3750823 D1	19-01-1995
			DE 3750823 T2	18-05-1995
			DE 233003 T1	17-03-1988
			EP 0233003 A1	19-08-1987
			ES 2000241 T3	01-04-1995
			FI 870378 A ,B,	30-07-1987
			GB 2186001 A ,B	05-08-1987
			JP 2509925 B2	26-06-1996
			JP 62235232 A	15-10-1987
			KR 9514102 B1	21-11-1995
			MX 167806 B	13-04-1993
			US 4894290 A	16-01-1990
			ZA 8700445 A	30-09-1987
US 5942338	A	24-08-1999	US 5821001 A	13-10-1998
			CA 2200093 A1	25-10-1997
			CN 1177577 A ,C	01-04-1998
			DE 69713673 D1	08-08-2002
			DE 69713673 T2	13-02-2003
			EP 0803481 A2	29-10-1997
			ES 2179979 T3	01-02-2003
			JP 10034794 A	10-02-1998
			KR 215380 B1	16-08-1999
			TW 436529 B	28-05-2001
			US 6579427 B1	17-06-2003
			AU 701514 B2	28-01-1999
			AU 1903297 A	30-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002164

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	<p>US 4 749 397 A (LOWE MARTIN ET AL) 7 juin 1988 (1988-06-07)</p> <p>abrégé colonne 2, ligne 40 - ligne 58 colonne 5, ligne 8 - ligne 12 exemple 9; tableau 1 exemple 15</p> <p>----- -/--</p>	<p>1-4, 6-11, 14-17</p>



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC1/FR2004/002164

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	<p>US 5 942 338 A (ARBAB MEHRAN ET AL) 24 août 1999 (1999-08-24)</p> <p>abrégé colonne 2, ligne 46 - ligne 62 colonne 7, ligne 46 - ligne 51 colonne 7, ligne 66 - colonne 8, ligne 11 colonne 8, ligne 48 - ligne 62 exemple 1 colonne 17, ligne 17 - ligne 19 -----</p>	<p>1,2,5,6, 8,9, 11-14, 16,17</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002164

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4749397	A	07-06-1988	AT 115098 T	15-12-1994
			AU 585426 B2	15-06-1989
			AU 6799187 A	30-07-1987
			BR 8700383 A	08-12-1987
			CA 1262843 A1	14-11-1989
			DE 3750823 D1	19-01-1995
			DE 3750823 T2	18-05-1995
			DE 233003 T1	17-03-1988
			EP 0233003 A1	19-08-1987
			ES 2000241 T3	01-04-1995
			FI 870378 A ,B,	30-07-1987
			GB 2186001 A ,B	05-08-1987
			JP 2509925 B2	26-06-1996
			JP 62235232 A	15-10-1987
			KR 9514102 B1	21-11-1995
			MX 167806 B	13-04-1993
			US 4894290 A	16-01-1990
			ZA 8700445 A	30-09-1987
<hr/>				
US 5942338	A	24-08-1999	US 5821001 A	13-10-1998
			CA 2200093 A1	25-10-1997
			CN 1177577 A ,C	01-04-1998
			DE 69713673 D1	08-08-2002
			DE 69713673 T2	13-02-2003
			EP 0803481 A2	29-10-1997
			ES 2179979 T3	01-02-2003
			JP 10034794 A	10-02-1998
			KR 215380 B1	16-08-1999
			TW 436529 B	28-05-2001
			US 6579427 B1	17-06-2003
			AU 701514 B2	28-01-1999
			AU 1903297 A	30-10-1997
<hr/>				